

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-053033  
 (43)Date of publication of application : 25.02.1997

(51)Int.CI. C09D 5/44  
 C09D 5/08

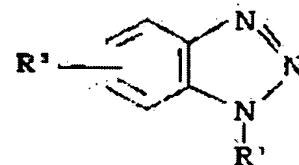
(21)Application number : 07-227559 (71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD  
 (22)Date of filing : 10.08.1995 (72)Inventor : HAYASHI RYOHEI  
 ITO YUKITSUGU  
 YAMADA MITSUO

## (54) LEAD-FREE CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the corrosion of iron piping of an electrodeposition bath at an early stage by adding a benzotriazole compd. to a specific lead-free cationic electrodeposition coating compsn.

**SOLUTION:** This compsn. is prep'd. by mixing a cationized modified epoxy resin obtd. from a bisphenol A epoxy resin and having a number-average mol.wt. of 1,000-10,000 and a base equivalent of 40-150 (milliequivalent/100g) with a blocked isocyanate cross-linker obtd. by the addition reaction of a polyisocyanate compd. with an isocyanate-blocking agent in a wt. ratio in terms of solid content of the resin to the cross-linker of (90:10)-(50:50) and then with a tin compd. (e.g. dibutyltin oxide) as the cure catalyst, diluting and neutralizing the resulting mixture with deionized water and a neutralizing agent (e.g. formic acid) to a solid content of 5-40wt.% and a pH of 5.5-8.5, and adding 500-2,000ppm benzotriazole compd. represented by the formula (wherein R1 is H or alkyl; and R2 is H, halogen, alkoxy, etc.) to the mixture.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-53033

(43)公開日 平成9年(1997)2月25日

(51)Int.CL<sup>8</sup>C09D 5/44  
5/08

識別記号

序内整理番号

P I

C09D 5/44  
5/08

技術表示箇所

PRJ  
PQEPRJ  
PQE

審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 5 頁)

(21)出願番号

特開平7-227559

(22)出願日

平成7年(1995)8月10日

(71)出願人 00023054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72)発明者 林 良平

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

(72)発明者 伊藤 幸樹

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

(72)発明者 山田 光夫

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

(74)代理人 弁理士 泉岡 達夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 鉛フリーカチオン電着塗料組成物

## (57)【要約】

【目的】 電着浴塗配管の早期腐食を防止するカチオン電着塗料組成物を提供する。

【構成】 鉛フリーカチオン電着塗料組成物へベンゾトリアゾール化合物の微量を添加する。

(2) 特開平9-53033

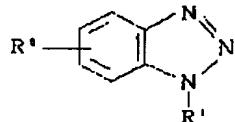
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】カチオン基を有する変性エポキシ系樹脂および架橋剤を、中和剤を含む水性媒体中に分散してなる鉛フリーーカチオン電着塗料組成物において、電着浴鉄配管の腐食を防止するベンゾトリアゾール化合物を含むことを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

【請求項2】前記ベンゾトリアゾール化合物の配合量は500ないし2,000 ppmである請求項1のカチオン電着塗料組成物。

【請求項3】前記ベンゾトリアゾール化合物は、下式  
【化1】



(式中、R¹は水素またはアルキルであり、R²は水素、ハロゲン、アルコキシ、ヒドロキシ、メルカブト、アミノ、モノーまたはジアルキルアミノである。)で表わされる化合物から選ばれる請求項1または2の電着塗料組成物。

【請求項4】電着浴の鉄配管の素材の腐食抵抗が $2 \times 10^3$ ないし $4 \times 10^3 \text{ mm}^{-2}$ である請求項1ないし3のいずれかのカチオン電着塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】本発明の背景

本発明は、電着浴の種々の鉄配管の腐食を防止し得るカチオン電着塗料組成物に関する。

【0002】電着塗料は、耐食性、つきまわり性にすぐれており、均一な厚みの塗膜を形成させることができるため、自動車の車体、部品用プライマーを中心広く使用されている。塗料が満足な耐食性を発揮するためにには、防錆顔料を含むことが必要であるが、この目的に対しては塩基性珪酸鉛などの鉛系防錆顔料が最も有効である。しかしながら鉛の毒性の問題からその使用が制限されるようになったため、これに代わる無毒性顔料としてリン酸系、モリブデン酸系、ホウ酸系などの防錆顔料を含む鉛フリー電着塗料に代わりつつある。

【0003】ところが鉛フリー電着塗料の普及につれて新たな問題が発生する。すなわち、電着浴に使用されている鉄配管の早期腐食の問題である。電着浴には塗料またはその成分を補給したり、通過によって成分の一部を除去したり、塗料を循環させるため等の目的で種々の配管が電着浴と直通して設けられており、その多くに鉄素材が使用されている。鉛系防錆顔料を含む塗料の場合には、一種の電解メッキによって素材表面に沈着した鉛の保護作用によって鉄配管の早期腐食は防止されるが、鉛フリーの電着塗料にあっては腐食が早く進行し、特に配管接部において著しい。

【0004】そこで本発明は、鉛フリー電着塗料へベン

2

ゾトリアゾール化合物の微量を添加することにより、この問題を解決することに成功した。

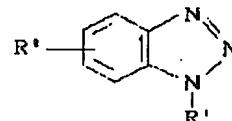
## 【0005】本発明の顯示

本発明は、カチオン基を有する変性エポキシ樹脂および架橋剤を、中和剤を含む水性媒体中に分散してなる鉛フリーーカチオン電着塗料組成物を提供する。本発明のカチオン電着塗料組成物は、電着浴の鉄配管の早期腐食を防止するベンゾトリアゾール化合物を含むことを特徴としている。

【0006】使用し得るベンゾトリアゾール化合物の好ましい例は、ベンゼン環上に置換基を持っていることもあるベンゾトリアゾールおよびそのN-アルキル誘導体である。これを一般式で示すと次のとおりである。

## 【0007】

## 【化2】



【0008】ここに、R¹は水素またはアルキル基であり、R²は水素、ハロゲン、アルコキシ、ヒドロキシ、メルカブト、アミノ、カルボキシ、モノーまたはジアルキルアミノである。ベンゾトリアゾール自体は融点98.5°Cの公知化合物である。そのN-アルキル誘導体は通常のアルキル化剤との反応によって得られ、ベンゼン核への置換基の導入はハロゲン化、次いでハロゲン化誘導体の求核置換反応によって行うことができる。

【0009】ベンゾトリアゾール化合物の添加量は一般に500~2,000 ppmでよく、その添加方法は任意であるが、塗料中へ均一に分散させるため、顔料分散用樹脂の一部を使用して分散液をつくり、塗料調製時に所望のベンゾトリアゾール濃度になるように配合するのが好ましい。その際イソプロピルアルコールのような両親媒性有機溶剤を分散液へ配合すると塗料中へ一層均一に分散することができる。なお、顔料分散用樹脂としては、カチオン電着塗料用の一般的なもの(エポキシ系スルホニウム塩型樹脂、エポキシ系4級アンモニウム塩型樹脂、エポキシ系3級アミン型樹脂、アクリル系4級アンモニウム塩型樹脂など)が用いられる。

【0010】基体樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂から誘導される。数平均分子量が100~1000、好ましくは、1000~3000のものが利用できる。基体樹脂の塗基当量は、通常の範囲でよく、具体的には40~150(ミリ当量/100g)、好ましくは、60~100(ミリ当量/100g)である。特に、本出願の特開平5-306327に開示されているように、ジイソシアネート化合物と反応させたビスウレタン化合物あるいは他の活性水素化合物を反応させたヘテロウレタン化合物と、エポキシ樹脂とを脱アルコー

(3)

特開平9-53033

3

ル反応させることにより得られるオキサゾリドン環変性エポキシ樹脂が好適に用いられる。

【0011】架橋剤としては、ブロックポリイソシアネート化合物が用いられる。

【0012】ブロック化イソシアネート架橋剤は、多官能性イソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応により得られることができます。使用する多官能性イソシアネート化合物としては、脂肪族、脂環式又は芳香族ポリイソシアネートが使用される。例えば、トリエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびそのイソシアヌレート体などが挙げられる。一方、イソシアネートブロック剤は、付加によって生成するブロックイソシアネート化合物が常温においては安定であり、100～200°Cに加熱した際にブロック剤を解離して、遊離のイソシアネート基を再生しうるものであることが望ましい。例えば、ラクタム系化合物( $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタムなど)、フェノール系化合物(フェノール、クレゾール、キシレンールなど)、アルコール系化合物(メタノール、エタノール、フルフルアルコール、ブチルセロソルブなど)、オキシム系化合物(メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサンオキシムなど)が挙げられる。

【0013】硬化触媒として、錫化合物(ジブチルチノキシド、ジブチルチニジラウレートなど)を用いることができる。

【0014】上記ブロック化イソシアネート架橋剤の添加量は、基体樹脂との比率で決定するのが望ましい。通常は、基体樹脂と架橋剤との比率は固形分として90/10～50/50に設定される。架橋剤の比率の少ない場合は、十分な硬化性が得られず、逆にあまり多いと加熱減量が増加する。

【0015】本発明のカチオン電着塗料組成物の中和・水溶化は、基体樹脂および硬化剤を辛酸、酢酸、ブロピオン酸、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、アクリル酸などの水溶性有機酸または塩酸、リン酸などの無機酸を中和剤として含む水性媒体中に分散することによって行われる。

【0016】本発明のカチオン電着塗料組成物には、さらに必要に応じて通常の塗料添加物、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラなどの着色顔料、タルク、炭酸カルシウム、クレー、シリカなどの体质顔料を顔料分散樹脂で分散し、顔料分散ペーストとして添加してもよい。また、必要に応じて鉛フリー防錆顔料、例えばクロム系顔料(ストロンチウムクロメート、ジンククロメート)、リン酸系顔料(リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸カルシウムなど)、ホウ酸系顔料(メタホウ酸バリウムなど)、表面調整剤、有機溶剤などの塗料部加物を配合することができる。

4

【0017】本発明のカチオン電着塗料組成物は、カチオン電着塗装によって所望の基材表面に塗装することができる。カチオン電着塗装はそれ自体既知の方法にしたがい、一般には、固形分濃度が5～40重量%、好ましくは、15～25重量%となるように、脱イオン水で希釈し、さらに、pHを5.5～8.5の範囲内に調整した本発明の陰極電着塗料組成物からなる電着浴を通常、浴温20°C～35°Cに調整し、負荷電圧100～450Vの条件で行うことができる。

【0018】本発明のカチオン電着塗料組成物を用いて形成する電着塗装の膜厚は、特に制限されるものではないが、一般には、硬化塗膜に基づいて、5～60μm、好ましくは、10～40μmの範囲内が適当である。また、塗膜の焼付け硬化温度は、一般に100～200°C、好ましくは、150～180°Cで10～30分間の時間の範囲で焼き付けることが適している。

【0019】以上の製造例、実施例中、「部」および「%」は重量による。

【0020】製造例1

#### ポリウレタン架橋剤

攪拌装置、冷却管、窒素導入管および温度計を備え付けた反応容器に、ヘキサメチレンジイソシアヌレート19.9、1部を入れ、メチルイソブチルケトン(以下、MIBKと略す)31.6部で希釈した後、ジブチルスズジラウレート0.2部を加えた。50°Cに昇温後、メチルエチルケトオキシム8.7部を攪拌しながら乾燥窒素雰囲気中で滴下し、反応温度を50°Cに維持した。赤外吸収スペクトルによりイソシアネート基が消失するまで70°Cに保ち、その後MIBK35.8部、n-ブタノール4.0部で希釈してポリウレタン架橋剤を得た。

【0021】製造例2

#### アミノ化エポキシ樹脂

攪拌装置、冷却管、窒素導入管および温度計を備え付けた反応容器に、エビコート1001(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量47.5のビスフェノールA型エポキシ樹脂)99.8部、エビコート1004(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量95.0のビスフェノールA型エポキシ樹脂)85.0、2部、ノニルフェノール5.5部、MIBK19.3、3部およびベンジルジメチルアミン4.5gを加え、140°Cで4時間反応し、エポキシ当量117.5を有する樹脂を得た。ここにエチレングリコールカルボキシルエーテル69.1部、2-アミノエチルエタノールアミンのMIBKケチミン化物のMIBK溶液(固形分7.8重量%)35.4部、N-メチルエタノールアミン26.5部およびジエタノールアミン37.1部を加えた。これを120°Cで2時間反応させ、目的とする樹脂を得た。

【0022】製造例3

#### 顔料分散用樹脂

59攪拌機、冷却器、窒素注入管、温度計および滴下ロート

(4)

特開平9-53033

5

を取り付けたフラスコを用意した。このフラスコにイソホロンシイソシアネート222.0部を加え、メチルイソブチルケトン39.1部で希釈した後にジブチルスズジラウレート0.2部を加えた。50°Cに昇温後、2-エチルヘキサノール131.5部を窒素をバーリングしながら搅拌しているところに滴下ロートから2時間かけて滴下した。適宜冷却することにより、この間の反応温度を50°Cに維持した。その結果、2-エチルヘキサノールハーフブロック化イソホロンシイソシアネートを得た。(固形分9.0%)

【0023】攪拌機、窒素注入管、冷却管を備えた反応容器にエボン828(シェル化学社製エボキシ樹脂、エボキシ当量:190)351.6部およびビスフェノールA99.2部を仕込み、窒素雰囲気下130°Cまで加热し、ベンジルジメチルアミン1.41部を添加し、170°Cで約1時間反応させることにより、エボキシ当量45.0のビスフェノール型エボキシ樹脂を得た。次いで、140°Cまで冷却した後、上で調整した2-エチルヘキサノールハーフブロック化IPDI218.3部(固形分量19.6.5部)を加え反応させた。これを140°Cに1時間保った後、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル172.3部を加えて希釈した後に、反応混合物を100°Cに冷却し、SHP-100(1-(2-ヒドロキシエチルオ) -2-ブロバノール、三洋化成製)40.8.0部(固形分量13.6.0部)、ジメチロールブロビオン酸134.0部および脱イオン水144.0部を加えた。これを70~75°Cで酸価3.0以下になるまで反応させ、3級スルホニウム化率70.6%の樹脂を得た。これをジプロピレングリコールモノブチルエーテル324.8部で希釈し、顔料分散用樹脂を得た。(樹脂固形分5.0%)

#### 【0024】製造例4

##### 顔料分散ベースト

製造例3の顔料分散用樹脂30.0部(固形分15.0部)、脱イオン水754部、二酸化チタンR-900P68.9部、カオリン14.4部、リンモリブデン酸アルミ15.0部およびカーボンブラック1.7部を、サンドグラインドミルで分散し、粒子10μ以下まで粉碎した顔料分散ベーストを調製した。この顔料分散ベーストは、総固形分5.6.0%、樹脂固形分7.3%、顔料固形分4.8.7%であった。

#### 【0025】実施例1~4

製造例2のアミノ化エボキシ樹脂と、製造例1のポリウレタン架橋剤とを固形分として70:30の割合で混合し、酢酸で中和率40.5%に中和し、脱イオン水を加\*

6

\*えてゆっくり希釈し、次いで固形分が3.6%になるようにメチルイソブチルケトンを除去し、メインエマルションを得た。

【0026】2升円筒形ステンレススピーカへ上のエマルジョンを入れ、製造例の顔料分散樹脂5部、イソブチルアルコール3部、ベンゾトリアゾール化合物1部よりなる分散液の所定量と、樹脂固形分に対して1.0%のジブチルスズオキサイドを加え、脱イオン水で不揮発分1.8%になるように希釈し、酢酸でpH6.2に調節し、所定濃度のベンゾトリアゾール化合物を含む電着塗料浴を調製した。この塗料浴へ錆鉄試験手(JIS-B2301、表面積約20cm<sup>2</sup>、重量約24g、初期腐食抵抗約2,000μm<sup>2</sup>)を浸漬した。浴を30°Cに保ってマグネットスターラー(250 RPM)で搅拌し、2週間後にサビ発生部を除去し、試験手の重量減少を測定した。

【0027】別途、上のメインエマルション200部へ、製造例4の顔料ベースト460部、樹脂固形分に対して1.0%のジブチルスズオキサイド、および所定濃度へ達するベンゾトリアゾール化合物を加え、脱イオン水で固形分が2.0%になるように希釈し、カチオン薬着塗料を調製した。この薬着塗料を用いて表面未処理冷延鋼板に乾燥膜厚が20μになるように電着塗装し、160°C×10分で硬化し、塗膜を作成し、塗膜外観(Ra)、耐食性について評価した。結果を表1に示す。

【0028】比較例1~3

比較例1においてはベンゾトリアゾールを添加せず、比較例2においてはベンゾトリアゾールの代わりにメルカブトベンゾチアゾールを5000ppmになるように添加し、比較例3においては塩基性ケイ酸鉛を鉛として2000ppmになるように添加し、実施例と同様に配管腐食試験および塗膜評価を行った。結果を表1に示す。

【0029】1) 配管腐食性: 錆鉄試験手をpH6.2の塗料液に30°Cで2週間浸漬したときの重量減少で評価した。

○: 200mg以下 △: 200~400mg

×: 著しいサビ

2) 塗膜外観: 表面粗さ計を用いて硬化塗膜のRaを測定した。

3) 耐食性: 塗板にナイフで素地まで達するクロスカットを入れ、塩水噴霧試験(3%食塩水、35°C×800h)を行い、粘着テープによってカット部からの最大剥離幅を測定した。

○: <3mm △: 3~6mm ×: >6mm

【0030】

表1

項目	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
添加成分	BTA	BTA	BTA	MFTA	なし	MBT	Pb
濃度, ppm	500	1000	2000	1000	—	5000	2000

	(5)				特開平9-53033		
	7	8					
配管腐食性1)	○	○	○	○	×	×	○
塗膜外観2)	0.22	0.22	0.28	0.25	0.22	0.22	0.30
耐食性3)	○	○	○	○	○	○	○

注) BTA : ベンゾトリアゾール  
MBTA : 1-メチルベンゾトリアゾール  
MBT : メルカブトベンゾチアゾール